

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-126692

(43)Date of publication of application : 07.05.2003

---

(51)Int.Cl. B01J 23/44  
B01J 37/02  
C07C 17/23  
C07C 19/08  
// C07B 61/00

---

(21)Application number : 2001-332138

(71)Applicant : COUNCIL SCIENT IND RES

(22)Date of filing : 30.10.2001

(72)Inventor : MURTHY JANMANCHI KRISHNA  
SHEKAR SRIDARA CHANDRA  
RAMARAO KAMARAJU SEETHA  
RAJU BURRI DAVID  
RAGHAVAN KONDAPURAM  
VIJAYA

---

**(54) METHOD FOR SYNTHESIZING MODIFIED CARBON-CARRIED PALLADIUM CATALYST HAVING HIGH ACTIVITY**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an improved method for synthesizing a high active carbon-carried palladium catalyst useful for dechlorination/hydrogenation to HFC-32 of CFC-12 and, to provide a method for modifying carbon by a metal oxide, preferably a metal oxide of III group such as alumina.

**SOLUTION:** The method for synthesizing a modified carbon-carried palladium catalyst having a high activity by simultaneously impregnating palladium precursor and an aluminum precursor in an activated carbon. The carbon-carried palladium catalyst is useful for a dechlorination/hydrogenation of dichlorodifluoromethane to form difluoromethane.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-126692

(P2003-126692A)

(43) 公開日 平成15年5月7日 (2003. 5. 7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 0 1 J 23/44		B 0 1 J 23/44	Z 4 G 0 6 9
37/02	1 0 1	37/02	1 0 1 C 4 H 0 0 6
C 0 7 C 17/23		C 0 7 C 17/23	4 H 0 3 9
19/08		19/08	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L 外国語出願 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-332138(P2001-332138)

(22) 出願日 平成13年10月30日 (2001. 10. 30)

(71) 出願人 595059872

カウンスル オブ サイエнтиフィク  
アンド インダストリアル リサーチ  
インド国, ニュー デリー-110 001, ラ  
フィ マーグ (番地なし)

(72) 発明者 ジャンマンチ クリシュナ マーシー  
インド国, アンドラ プラディシュ, ハイ  
デラバッド 500 007, インディアン イ  
ン스티テュート オブ ケミカル テク  
ノロジー

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性の高い、改質カーボン担持パラジウム触媒の合成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 C F C - 1 2 の H F C - 3 2 への脱塩素水素化に有用な改良された高活性カーボン担持パラジウム触媒の合成方法を提供することである。いまひとつは、金属酸化物、好ましくはアルミナのような三族金属酸化物によるカーボン改質方法を提供することである。

【解決手段】 本発明は、活性炭にパラジウム前駆体及びアルミニウム前駆体を同時に含浸することによる、活性の高い改質カーボン担持パラジウム触媒の合成方法に関する。このカーボン担持パラジウム触媒はジクロロジフルオロメタンを脱塩素水素化し、ジフルオロメタンを形成するのに有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性炭にパラジウム前駆体とアルミニウム前駆体を同時に含浸させることを含む、活性の高い、改質カーボン担持パラジウム触媒の合成方法。

【請求項 2】 用いられるアルミニウム前駆体がアルミニウムの有機前駆体を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 用いられる有機アルミニウム前駆体がアルミニウムイソプロポキシドを含む、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 用いられるパラジウム前駆体が塩化パラジウムを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 担体へのパラジウム添加率がカーボン担体に対して 2～6 wt % である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】 担体へのパラジウム添加率がカーボン担体に対して 4 wt % である、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】 担体へのアルミナ添加率が担体に対して 1～50 wt % である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】 担体へのアルミナ添加率が担体に対して 5～20 wt % である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】 担体の同時含浸がテトラエチル水酸化アンモニウム水溶液の存在下で行われる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】 大気圧において CFC-12 の転化率が 85% のオーダーであり、HFC-32 への選択率が 85% のオーダーである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】 ジクロロジフルオロメタンを脱塩素水素化してジフルオロメタンを製造するためのカーボン担持パラジウム触媒の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、活性の高い、カーボン担持パラジウム触媒の合成方法に関する。本発明の方法により製造される触媒は、ジクロロジフルオロメタンを脱塩素水素化してジフルオロメタンを製造するのに有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 脱塩素水素化は、水素の存在下において塩素含有化合物、例えばクロロフルオロカーボン (CFC) のようなクロロ有機物質からの塩素の除去が行われる工程である。気相における CFC の脱塩素水素化にはパラジウム触媒が好ましい。冷媒として知られているジフルオロメタン (HFC-32) は蒸気相におけるパラジウムベース触媒上でのジクロロジフルオロメタン (CFC-12) の脱塩素水素化の生成物である。CFC-12 の脱塩素水素化による HFC-32 の選択的形成は用いる触媒の特性、担体の選択及び製造方法に依存している。

【0003】 CFC-12 の脱塩素水素化において有用な触媒の製造のための多くの方法が当該分野において知られている。日本特許出願 No. 339182JP 0601731PCT

は、80% の CFC-12 の転化率及び 20% の HFC-32 の収率で HFC-32 を製造するための脱塩素水素化触媒としての活性炭上のパラジウムを用いる方法を開示している。WO 96/17683 は、パラジウム-白金/カーボン触媒上での 80% 以上の選択率で HFC-32 を製造する方法を開示している。脱塩素水素化触媒として金属酸化物又は金属フッ素化物 (それぞれ  $Al_2O_3$  又は  $AlF_3$ ) 上に担持されたパラジウムを開示している他の特許出願 ENCS M Montpellier (CA No. 119:94820) を参照されたい。酸化物担体の主要な欠点は、反応の間に形成される HF/HCl に対する耐性を欠いていることである。HF/HCl が副生成物であるこのような腐食性反応雰囲気では、触媒の酸性度が変化し、酸化物担体はヒドロキシ/オキシドフッ素化物に転化し、活性を失う。フッ素化物担体は副反応を触媒し、脱塩素水素化生成物の収率を低下させる。また、フッ素化物担体の製造は反応体として HF を用いるために腐食性反応を含む。オランダの Delft 大学の研究者によって出願された特許出願の方法は、HFC-32 への選択率が高い、高い CFC-12 転化率を明らかにした。しかし、この方法は 0.3～0.5 MPa の圧力下で行われたと報告されている。米国特許第 542652 号は、パラジウム又は IVB 族金属カーバイドを含む触媒の速い不活性化を開示している。同時係属インド特許出願 No. 537/Del/99 及び 536/Del/99 は、70% の HFC-32 選択率及び 68% の転化率で CFC-12 を脱塩素水素化するための触媒として、カーボン被覆アルミナ上に担持された高活性パラジウムの使用方法を開示している。この方法の主要な欠点は、HFC-32 への選択率が低いもしくは転化率が低いこと又は操作条件が厳しいことである。

【0004】 従って、上記の従来技術の欠点を克服する、新規もしくは改良された触媒を開発することが重要である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の主要な目的は、CFC-12 の HFC-32 への脱塩素水素化に有用な改良された高活性カーボン担持パラジウム触媒の合成方法を提供することである。本発明の他の目的は、金属酸化物、好ましくはアルミナのような III 族金属酸化物によるカーボン改質方法を提供することである。

【0006】 本発明のさらに他の目的は、触媒上の金属酸化物及びパラジウム量の少ない改質カーボン担持パラジウム触媒を提供することである。本発明の更なる目的は、経済的でありかつ効率的である、CFC-12 の HFC-32 への脱塩素水素化用の触媒を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 安定な溶媒を用いる同時含浸法によって、パラジウム前駆体と共に有機前駆体を用いて少量のアルミニウムを添加することにより、活性

炭担体を改良することによる優れたPdベース脱塩素水素化触媒の研究を続けた結果、CFC-12の転化率が高くかつHFC-32に対する選択率の高い優れた脱塩素水素化触媒が得られた。

【0008】本発明は、活性炭にパラジウム前駆体とアルミニウム前駆体を同時に含浸させることを含む、活性の高い、改質カーボン担持パラジウム触媒の合成方法を提供する。

【0009】本発明の一態様において、用いられるアルミニウム前駆体はアルミニウムの有機前駆体を含む。本発明の他の態様において、用いられる有機アルミニウム前駆体はアルミニウムイソプロポキシドを含む。

【0010】本発明の他の態様において、担体へのパラジウム添加率はカーボン担体に対して2~6wt%、好ましくは4wt%である。本発明の他の態様において、担体へのアルミナ添加率は担体に対して1~50wt%、好ましくは5~20wt%である。

【0011】本発明の他の態様において、担体の同時含浸はテトラエチル水酸化アンモニウム水溶液の存在下で行われる。本発明の他の態様において、CFC-12の転化率は85%のオーダーであり、HFC-32への選択率は大気圧において85%のオーダーである。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】活性炭に付着させる有機前駆体であるアルミニウムイソプロポキシドを選択することによって、カーボン上にアルミニウムを高分散させることが可能である。活性炭へのPdとAl前駆体の同時含浸はパラジウムとアルミニウムの間の相互作用を維持するために行われる。これはPd/CとPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組み合わせた特性を与える。付着の間のテトラエチル水酸化アンモニウム水溶液の使用はPdCl<sub>2</sub>とアルミニウムイソプロポキシドの溶解性の問題を解決する。

【0013】本発明の方法より得られる触媒は、担体として市販の活性炭を用いて製造される。パラジウム添加量は、活性炭に対して2~6wt%、好ましくは4wt%に維持される。触媒中のアルミナ含有量は、活性炭に対して1~50wt%、好ましくは5~20wt%に維持される。製造された触媒は、金属形態のパラジウムを得るために反応前にH<sub>2</sub>流体中で還元される。

【0014】触媒の活性は、TCD/FIDを備えたガスクロマトグラフと連結した、バイレックス（登録商標）ガラス製のオンライン連続フローマイクロ反応器（内径10mm、長さ250mm）において評価した。1gの触媒を、反応器の中央の2つの石英ウールの間におく。反応器を電気加熱炉に入れ、触媒の温度を、触媒層の近くのサー

モジュールに挿入したサーモカップルを介してPID温度プログラマーにより調節/監視する。反応器中の触媒を200~500℃、好ましくは300~400℃の温度において4~6時間、水素流（30~80cc/min）中で還元させる。反応温度に達したら、必要な空間速度を維持するためにCFC-12をH<sub>2</sub>及び不活性ガス、例えばN<sub>2</sub>とともに触媒層に流す。反応器から出てくる生成物混合物に、まずアルカリを吹き込み、反応の間に形成したHF又はHClを除去する。次いで0.5mlループを有する6口弁を介してガスクロマトグラフに通す。HF/HClを含まない生成物混合物を通常の間隔でガスクロマトグラフにより分析する。

【0015】活性炭にパラジウム及びアルミニウム前駆体を付着させる前に、担体を熱い濃HNO<sub>3</sub>、熱い脱イオン水、熱いアンモニア溶液、及び熱い脱イオン水で順に数回処理して金属及び他の不純物を除去することによって精製する。ここで用いられるカーボン単体はMs Nitより得られる。この担体のBET表面積は960m<sup>2</sup>/gであった。この担体は直径0.5mmの押出物であった。

【0016】Pd及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量は低い。この触媒は85%のオーダーのCFC-12の転化率及びHFC-32への選択率を示した。活性炭は容易にかつ安価で入手することができ、従って製造コストを低くすることができる。アルミナとパラジウムの両者の有利な特性及びアルミナの付着を高める活性炭の特性が本発明の利点である。

【0017】ここで本発明を以下の実施例を参考にしてさらに詳細に説明する。この実施例は本発明の範囲を制限するものではない。

#### 【0018】例1

パラジウム及びアルミニウム前駆体の添加の効果

例1(a)及び1(b)において、活性炭へのアルミニウムイソプロポキシド及び塩化パラジウムの同時かつ段階含浸を行った。

【0019】1(a)：アルミニウム及びパラジウム前駆体の同時含浸  
10gの活性炭を50mlのテトラエチル水酸化アンモニウム中のアルミニウムイソプロポキシド(4.010g)及び塩化パラジウム(0.68g)と同時に含浸させた。得られた混合物をホットプレート上に乗せ、過剰の溶媒を除去した。この材料を120℃の熱風オーブン中で12時間乾燥させた。得られた触媒をPd/ACC-1(a)とした。

#### 【0020】

【表1】

Table 1: Pd/ACC-1 (a) 触媒の活性 GHSV=4800/h; H<sub>2</sub>/CFC-12=8

温度℃	CFC-12の転化率	HFC-32への選択率	CH <sub>4</sub> への選択率	HFC-32の収率
180	23	96	4	22
200	44	91	7	40
220	61	91	7	56
240	74	88	10	65
250	82	87	10	72
260	86	86	11	74
280	96	65	32	62
320	100	52	33	52

【0021】 1(b): アルミニウム及びパラジウム前駆体の段階含浸

10gの活性炭を40mlのテトラエチル水酸化アンモニウム溶液中のアルミニウムイソプロポキシド(4.010g)に含浸し、次いで過剰の溶媒を蒸発させ、120℃で12時間乾燥させた。この材料6gをN<sub>2</sub>流中で450℃において4時間焼成した。この焼成した材料(焼成後3.8g)を10mlのテ

トラエチル水酸化アンモニウム溶液中の塩化パラジウム(0.26g)で含浸した。ホットプレート上で加熱することによって過剰の溶媒を除去し、次いで120℃で12時間乾燥させた。得られた触媒をPd/ACC-1(b)とした。

【0022】

【表2】

Table 2: Pd/ACC-1 (b) 触媒の活性 GHSV=4800/h; H<sub>2</sub>/CFC-12=8

温度℃	CFC-12の転化率	HFC-32への選択率	CH <sub>4</sub> への選択率	HFC-32の収率
180	3	100	0	3
200	5	91	9	4
220	7	81	15	6
240	14	70	26	10
260	37	61	39	22
280	52	52	44	27
320	100	34	51	34

【0023】 例2

アルミニウム前駆体の効果

活性に対するアルミニウム前駆体の効果を調べるため、3種の前駆体、すなわちアルミニウムイソプロポキシド、硝酸アルミニウムおよび塩化アルミニウムを用いた(それぞれ例1(a)、例2(a)及び例2(b))。Pd及びAlの添加は段階的に行った。

【0024】 2(a): 硝酸アルミニウム前駆体

10gの活性炭を70mlのテトラエチル水酸化アンモニウム中の硝酸アルミニウム(7.358g)及び塩化パラジウム(0.68g)と同時に含浸させた。得られた混合物をホットプレート上に乗せ、過剰の溶媒を除去した。この材料を120℃の熱風オーブン中で12時間乾燥させた。得られた触媒をPd/ACC-2(a)とした。

【0025】

【表3】

Table 3: Pd/ACC-2 (a) 触媒の活性 GHSV=4800/h; H<sub>2</sub>/CFC-12=8

温度℃	CFC-12の転化率	HFC-32への選択率	CH <sub>4</sub> への選択率	HFC-32の収率
180	5	91	9	4
200	7	85	15	6
220	10	81	13	8
240	13	87	13	12
250	19	86	14	16
260	26	81	17	21
280	38	79	19	30
320	63	75	21	47

【0026】 2(b): 塩化アルミニウム前駆体

7gの活性炭を50mlのテトラエチル水酸化アンモニウム

中の塩化アルミニウム(1.83g)及び塩化パラジウム(0.478g)と同時に含浸させた。得られた混合物をホットプレ

ート上に乗せ、過剰の溶媒を除去した。この材料を120℃の熱風オープン中で12時間乾燥させた。得られた触媒をPd/ACC-2(b)とした。

【0027】

【表4】

Table 4: Pd/ACC-2 (b) 触媒の活性GHSV=4800/h; H<sub>2</sub>/CFC-12=8

温度℃	CFC-12の転化率	HFC-32への選択率	CH <sub>4</sub> への選択率	HFC-32の収率
180	2	76	24	1.5
200	4	75	16	3
220	7	64	29	4.5
240	14	69	27	10
250	17	70	30	12
260	25	65	35	16
280	37	63	32	23
320	64	55	35	35

【0028】例3

時間分析

Pd/ACC-1(a)触媒を、H<sub>2</sub>/CFC-12=8及び4800/hのガス時間空間速度において、250℃でCFC

-12の脱塩素水素化について連続的にテストを行った。以下の表は様々な時間における結果を示している。

【0029】

【表5】

Table 5: Pd/ACC-1 (a) 触媒の寿命; 温度=250℃; GHSV=4800/h; H<sub>2</sub>/CFC-12=8

時間 (hours)	CFC-12の転化率	HFC-32への選択率	メタン選択率
1	81.4	85.8	11.5
2	80.2	86.3	11
3	85.4	85.5	11.6
4	81.5	86.6	10.6
5	82	86.6	10.5
6	82.1	87	10.3
7	81.7	87.3	10
8	80.6	87.5	9.8
9	81	87.2	10
10	82	87.4	9.8
11	82	87.5	9.7
12	80.4	88	9.3

フロントページの続き

(72)発明者 スリダラ チャドラ シューカー  
インド国, アンドラ プラディシュ, ハイ  
デラバッド 500 007, インディアン イ  
ンスティテュート オブ ケミカル テク  
ノロジー

(72)発明者 カマラジュ シーサ ラマラオ  
インド国, アンドラ プラディシュ, ハイ  
デラバッド 500 007, インディアン イ  
ンスティテュート オブ ケミカル テク  
ノロジー

(72)発明者 ブリイ デイビッド ラジュ  
インド国, アンドラ プラディシュ, ハイ  
デラバッド 500 007, インディアン イ  
ンスティテュート オブ ケミカル テク  
ノロジー

(72)発明者 ビジャヤ コンダブラム ラガバン  
インド国, アンドラ プラディシュ, ハイ  
デラバッド 500 007, インディアン イ  
ンスティテュート オブ ケミカル テク  
ノロジー

Fターム(参考) 4C069 AA03 AA08 BA08A BA08B  
BC16A BC16B BC72A BC72B  
CB02 CB35 FB14 FB15  
4H06 AA02 AC13 BA25 BA55 BC11  
BE20  
4H039 CA11 CD20

【外国語明細書】

1. Title of Invention

Process for the Synthesis of Highly Active Modified Carbon  
Supported Palladium Catalyst



## 2. Claims

1. A process for the synthesis of highly active modified carbon supported palladium catalyst comprising simultaneously impregnating activated carbon with a palladium precursor and an aluminium precursor.
2. A process as claimed in claim 1 wherein the aluminium precursor used comprises an organic precursor of aluminium.
3. A process as claimed in claim 2 wherein the organic aluminium precursor used comprises aluminium isopropoxide.
4. A process as claimed in claim 1 wherein the palladium precursor used comprises palladium chloride.
5. A process as claimed in claim 1 wherein the palladium loading percentage on the support is in the range of 2 – 6 wt % with respect to the carbon support.
6. A process as claimed in claim 5 wherein the palladium loading percentage on the support is 4 wt% with respect to the carbon support.
7. A process as claimed in claim 1 wherein the loading percentage of alumina in the support is in the range of 1 – 50 wt % with respect to the support.
8. A process as claimed in claim 1 wherein the loading percentage of alumina in the support is in the range of 5 – 20 wt% with respect to the support.
9. A process as claimed in claim 1 wherein the co-impregnation of the support is done in the presence of tetraethyl ammonium hydroxide aqueous solution.
10. A process as claimed in claim 1 wherein the conversion of CFC – 12 is to the order of 85 % and the selectivity to HFC – 32 is to the order of 85 % at atmospheric pressure.
11. Use of a carbon supported palladium catalyst for the hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane to produce difluoromethane.

### 3. Detailed Description of Invention

#### Field of the invention

The present invention relates to a process for the synthesis of a highly active modified carbon supported palladium catalyst. The catalyst prepared by the process of the invention is useful in the hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane to produce difluoromethane.

#### Background of the invention

Hydrodechlorination is a process wherein removal of chlorine from chlorine containing compounds such as chloroorganics like chlorofluorocarbons (CFC's) takes place in the presence of hydrogen. Palladium catalysts are preferred for the hydrodechlorination of CFC's in gas phase. Difluoromethane (HFC - 32) known as a deep refrigerant is a resultant product of the hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane (CFC - 12) over palladium based catalysts in vapour phase. Selective formation of HFC - 32 by hydrodechlorination of CFC - 12 depends on the nature of the catalyst used, the selection of support and the method of preparation which is the black art of the process.

Several methods are known in the art for the preparation of catalysts useful in the hydrodechlorination of CFC - 12. Japanese patent application No. 339182JP 0601 731 PCT discloses a process using palladium on activated carbon as a hydrodechlorination catalyst for the production of HFC - 32 with a conversion of CFC - 12 of 80% and a yield of HFC - 32 of 20%. WO 9617683 discloses a process for the production of HFC - 32 with a selectivity of ~80% over palladium - platinum/carbon catalyst. Reference may also be made to another patent application number ENCSM, 34053 Montpellier (CA. No. 119:94820t) which discloses palladium supported on a metal oxide or metal fluoride ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{AlF}_3$  respectively) as hydrodechlorination catalyst. The main drawback of oxide supports is the lack of resistance to HF/HCl produced during the reaction. Under this corrosive reaction atmosphere wherein HF/HCl is a by-product, the acidity of the catalyst changes and the oxide support is transformed to hydroxy/oxide fluorides or fluorides resulting in loss of activity. Fluoride supports catalyst side reactions and leads to low yield of the hydrodechlorination product. Also the preparation of fluoride supports involves corrosive reactions due to the use of HF as a reactant. A process for which a patent application has been filed by researchers of the Delft University of Technology, Netherlands reveals high CFC - 12 conversion with high selectivity to HFC - 32. However, this process is reportedly carried out under a pressure of 0.3 - 0.5 Mpa. US Patent 5426252 discloses the fast deactivation of catalyst comprising of palladium or Group IV B metal carbides. Copending Indian patent application No.

537/Del/99 and 536/Del/99 discloses a process for the use of highly active palladium supported on carbon covered alumina as a catalyst for the hydrodechlorination of CFC - 12 with a conversion of 68% and HFC - 32 selectivity of 70%. The main drawbacks of the above processes is that of low conversion or low selectivity to HFC - 32 or severe operation conditions.

Accordingly, it is important to develop new or modified catalysts, which overcome the disadvantages of the prior art listed above.

#### **Objects of the invention**

The main object of the invention is to provide a process for the synthesis of modified highly active carbon supported palladium catalyst which is useful in the hydrodechlorination of CFC - 12 to HFC - 32.

It is another object of the invention to provide a method for carbon modification by metal oxides preferably Group III metal oxides such as alumina.

Yet another object of the invention is to provide a modified carbon supported palladium catalyst with low amounts of metal oxide and palladium loading on the catalyst.

A further object of the invention is to provide a catalyst for the hydrodechlorination of CFC - 12 to HFC - 32, which is economical and efficient.

#### **Summary of the invention**

By continuous research and experimental studies on the synthesis of good Pd based hydrodechlorination catalysts by the modification of activated carbon support by the addition of small amounts of aluminium particularly using an organic precursor along with the palladium precursor by co-impregnation technique using a suitable solvent, a good hydrodechlorination catalyst is obtained with high conversion of CFC - 12 and high selectivity towards HFC - 32.

Accordingly the present invention provides a process for the synthesis of highly active modified carbon supported palladium catalyst comprising simultaneously impregnating activated carbon with a palladium precursor and an aluminium precursor.

In one embodiment of the invention, the aluminium precursor used comprises an organic precursor of aluminium.

In a further embodiment of the invention, the organic aluminium precursor used comprises aluminium isopropoxide.

In another embodiment of the invention, the palladium loading percentage on the support is in the range of 2 - 6 wt%, preferably 4 wt%.

In yet another embodiment of the invention, the loading percentage of alumina in the support is in the range of 1 – 50 wt %, preferably in the range of 5 – 20 wt%.

In another embodiment of the invention, the co-impregnation of the support is done in the presence of tetraethyl ammonium hydroxide aqueous solution.

In a further embodiment of the invention, the conversion of CFC – 12 is to the order of 85 % and the selectivity to HFC – 32 is to the order of 85 % at atmospheric pressure.

#### **Detailed description of the invention**

By selecting aluminium isopropoxide, an organic precursor to deposit on activated carbon, it is possible to obtain highly dispersed aluminium specie on the carbon. Co-impregnation of Pd and Al precursors on activated carbon is done to maintain an interaction between palladium and aluminium specie. This gives a scope to obtain the combined properties of Pd/C and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The use of tetraethyl ammonium hydroxide aqueous solution during the deposition solves the solubility problem of PdCl<sub>2</sub> and aluminium isopropoxide.

The catalyst resulting from the process of the invention is prepared using commercial activated carbon as the support material. Palladium loading is maintained in the range of 2 – 6 wt%, preferably at 4 wt% with respect to the activated carbon. The alumina content in the catalyst is maintained in the range of 1 – 50 wt% preferably 5 – 20 wt%, with respect to the activated carbon. The prepared catalyst is reduced in H<sub>2</sub> flow prior to get reaction to obtain palladium in metallic form.

The activity of the catalyst was evaluated in an online continuous flow micro reactor (10mm id. And 250 mm long) made of pyrex glass interfaced with a gas chromatograph equipped with TCD/FID. 1 gram of the catalyst material is placed in the center of the reactor between two plugs of quartz wool. The reactor is placed in an electrically heated furnace and the temperature of the catalyst is controlled/monitored by PID temperature programmer via a thermocouple inserted in a thermowell near to the catalyst bed. The catalyst material in the reactor is then reduced in hydrogen flow (30 – 80 cc/min) in a temperature range of 200 – 500°C preferably in the range of 300 – 400°C for a period in the range of 4 – 6 hours. After the reaction temperature is attained, CFC – 12 feed along with H<sub>2</sub> and an inert gas such as N<sub>2</sub> to maintain the required space velocity is passed on to the catalyst bed. The product mixture coming out of the reactor is first scrubbed with an alkali taken in a trap to remove HF or HCl produced during the reaction and then passed to the gas chromatograph through a six port valve having a 0.5 ml loop. The HF/HCl free product mixture is then analysed by the gas chromatograph at regular intervals.

Prior to the deposition of palladium and aluminium precursors on the activated carbon, the support is purified by treating it with hot concentrated  $\text{HNO}_3$ , hot deionized water, hot ammonia solution, again hot deionized water in a sequential manner for several times in order to remove metal and other impurities. The carbon support used in this study is obtained from M/s Norit. The BET Surface area of the support was found to be  $960 \text{ m}^2/\text{g}$ . The support was in the form of 0.5 mm dia extrudates.

The amounts of loading of the Pd and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are low. The catalyst demonstrated a conversion of CFC - 12 and selectivity to HFC - 32 to the order of 85 %. The activated carbon is readily and cheaply available thereby reducing the cost of manufacture. The combined beneficial properties of both alumina and palladium and activated carbon to secure greater dispersion of alumina are an added advantage of the invention.

The invention will now be described in greater detail with reference to the following examples which are illustrative and should not be construed as limiting the scope of the invention in any manner.

#### Example 1

##### Effect of addition of palladium and aluminium precursors:

Simultaneous and step wise impregnation of aluminium isopropoxide and palladium chloride respectively on activated carbon are adopted in examples 1(a) and 1(b).

##### 1(a): Co-impregnation of aluminium and palladium precursors:

10 gms of activated carbon is impregnated simultaneously with aluminium isopropoxide (4.010 gms) and palladium chloride (0.68 gms) taken in 50 ml of tetraethyl ammonium hydroxide. The resultant mixture is placed on a hot plate to remove the excess solvent. The material is dried in hot air oven at  $120^\circ\text{C}$  for 12 hours. The resultant catalyst is designated as Pd/ACC - 1(a).

Table 1: Activity of Pd/ACC - 1(a) catalyst GHSV = 4800/h;  $\text{H}_2/\text{CFC} - 12 = 8$

Temperature $^\circ\text{C}$	% Conversion of CFC - 12	Selectivity to HFC - 32	Selectivity to $\text{CH}_4$	% Yield of HFC - 32
180	23	96	4	22
200	44	91	7	40
220	61	91	7	56
240	74	88	10	65
250	82	87	10	72
260	86	86	11	74
280	96	65	32	62
320	100	52	33	52

**1(b): Step wise impregnation of aluminium and palladium precursors**

10 gms of activated carbon is impregnated with aluminium isopropoxide (4.010 gms) taken in 40 ml tetraethyl ammonium hydroxide solution followed by evaporation of excess solution and then drying at 120°C for 12 hours. 6 grams of this material is then calcined under N<sub>2</sub> flow at 450°C for 4 hours. This calcined material (3.8 gms after calcination) is impregnated with palladium chloride (0.26 gms) taken in a 10 ml tetraethyl ammonium hydroxide solution. The excess solvent is removed by heating on a hot plate followed by drying at 120°C for 12 hours. The resultant catalyst is designated at Pd/ACC – 1(b).

**Table 2: Activity of Pd/ACC – 1(b) catalyst GHSV = 4800/h; H<sub>2</sub>/CFC – 12 = 8**

Temperature °C	% Conversion of CFC – 12	Selectivity to HFC – 32	Selectivity to CH <sub>4</sub>	% Yield of HFC – 32
180	3	100	0	3
200	5	91	9	4
220	7	81	15	6
240	14	70	26	10
260	37	61	39	22
280	52	52	44	27
320	100	34	51	34

**Example 2****Effect of aluminium precursor**

In order to determine the effect of aluminium precursor on the activity, three precursors, aluminum isopropoxide, aluminium nitrate and aluminium chloride respectively were used (in example 1(a), Example 2(a) and Example 2(b) respectively). The mode of adding of Pd and Al precursors was by co-impregnation.

**2(a): Aluminium nitrate precursor**

10 gms of activated carbon is impregnated simultaneously with aluminium nitrate (7.358 gms) and palladium chloride (0.68 gms) taken in 70 ml of tetraethyl ammonium hydroxide. The mixture is placed on a hot plate to remove excess solvent. The material is dried in hot air oven at 120°C for 12 hours. Resultant catalyst is designated Pd/ACC – 2(a).

Table 3: Activity of Pd/ACC - 2(a) catalyst GHSV = 4800/h; H<sub>2</sub>/CFC - 12 = 8

Temperature °C	% Conversion of CFC - 12	Selectivity to HFC - 32	Selectivity to CH <sub>4</sub>	% Yield of HFC - 32
180	5	91	9	4
200	7	85	15	6
220	10	81	13	8
240	13	87	13	12
250	19	86	14	16
260	26	81	17	21
280	38	79	19	30
320	63	75	21	47

2(b) Aluminium chloride precursor

7 gms of activated carbon is impregnated simultaneously with aluminium chloride (1.83 gms) and palladium chloride (0.478 gms) taken in 50 ml of tetraethyl ammonium hydroxide. The resultant mixture is placed on a hot plate to remove the excess solvent. The material is dried in hot air oven at 120°C for 12 hours. The resultant catalyst is designated as Pd/ACC - 1(a).

Table 4: Activity of Pd/ACC - 2(b) catalyst GHSV = 4800/h; H<sub>2</sub>/CFC - 12 = 8

Temperature °C	% Conversion of CFC - 12	Selectivity to HFC - 32	Selectivity to CH <sub>4</sub>	% Yield of HFC - 32
180	2	76	24	1.5
200	4	75	16	3
220	7	64	29	4.5
240	14	69	27	10
250	17	70	30	12
260	25	65	35	16
280	37	63	32	23
320	64	55	35	35

**Example 3****Time on stream analysis**

Pd/ACC - 1(a) catalyst was continuously tested for hydrodechlorination of CFC - 12 at 250°C with a gas hourly space velocity of 4800/h and  $H_2/CFC - 12 = 8$ . The following table shows the product distribution at different time intervals

**Table 5: Life study on Pd/ACC - 1(a) catalyst; temperature = 250°C; GHSV = 4800/h;  $H_2/CFC - 12 = 8$**

Time (hours)	Conversion of CFC - 12	Selectivity for HFC - 32	Methane selectivity
1	81.4	85.8	11.5
2	80.2	86.3	11
3	85.4	85.5	11.6
4	81.5	86.6	10.6
5	82	86.6	10.5
6	82.1	87	10.3
7	81.7	87.3	10
8	80.6	87.5	9.8
9	81	87.2	10
10	82	87.4	9.8
11	82	87.5	9.7
12	80.4	88	9.3



## 1. Abstract

The present invention relates to a process for the synthesis of highly active modified carbon supported palladium catalyst by simultaneously impregnating activated carbon with a palladium precursor and an aluminium precursor. The carbon supported palladium catalyst is useful for the hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane to produce difluoromethane.

## 2. Representative Drawing

None